

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-67874

(P2000-67874A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 M	4/86	H 0 1 M	4/86
	4/88		4/88
	8/02		8/02
			H 5 H 0 1 8
			H 5 H 0 2 6
			R

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-234374

(22) 出願日 平成10年8月20日(1998.8.20)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 行天 久朗

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 安本 栄一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

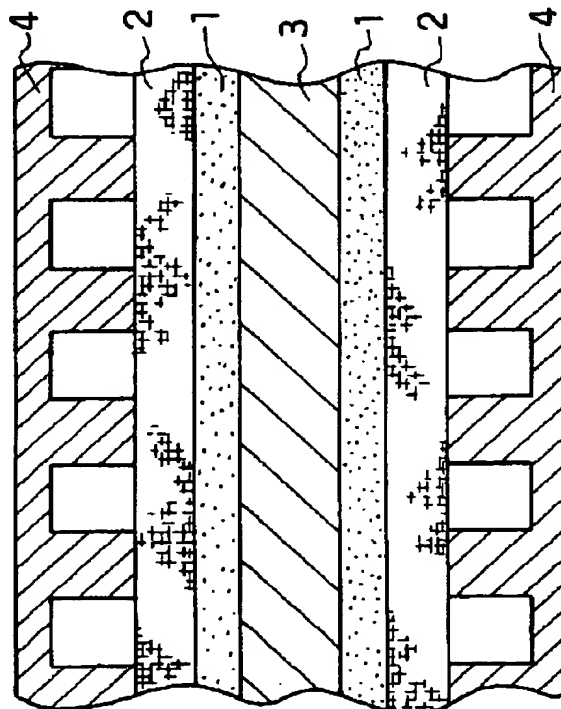
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 従来、燃料電池にはPTFEなどのフッ素系ポリマーが撥水剤として用いられたが、撥水性が低く、また、長期間の電池運転時に撥水剤が脱落し撥水性が低下する可能性があった。

【解決手段】 リン酸型燃料電池や固体高分子型燃料電池の撥水剤として、従来のPTFEより接触角の大きい、フッ化黒鉛(CF)やフッ化ピッチを用いる。とくにフッ化ピッチは溶媒に可溶で蒸着もできるので、電極反応部やガス流路などの撥水性制御を行うには最適の撥水剤である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極反応層と電極基材とからなる一対の電極、前記一対の電極で挟持された電解質層、および前記電極の一方に少なくとも水素を含む燃料を供給分配し、前記電極の他方に少なくとも酸素を含む酸化剤ガスを供給分配するガス流路を具備し、前記電極反応層、前記電極基材、または前記ガス流路の流路表面の少なくとも一部分に、非ポリマー性のフッ素とカーボンとの化合物を配したことを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 非ポリマー性のフッ素とカーボンとの化合物がフッ化ピッチである請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】 フッ化ピッチの平均分子量が、500以上、10000以下である請求項2記載の燃料電池。

【請求項4】 フッ化ピッチに含まれるフッ素とカーボンの比(F/C)が1.25以上、1.65以下である請求項2または3記載の燃料電池。

【請求項5】 フッ化ピッチに含まれるフッ素と水素の比(F/H)が9以上である請求項2、3または4記載の燃料電池。

【請求項6】 フッ化ピッチの水に対する接触角が130度以上である請求項2、3、4または5記載の燃料電池。

【請求項7】 フッ化ピッチの炭素骨格が6員環を有し、積層した平面構造である請求項2～6のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項8】 フッ化ピッチが、石炭系ピッチまたは石油系ピッチのフッ素化により合成されたものである請求項2～7のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項9】 電解質が固体高分子膜である請求項1～8のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項10】 溶媒に溶かしたフッ化ピッチの溶液を、電極反応層、電極基材、またはガス流路の表面の少なくとも一部分、または電極反応層、電極基材、またはガス流路の表面を構成する原材料に塗布し、溶媒を乾燥、除去することによりフッ化ピッチを固着する工程を有することを特徴とする燃料電池の製造法。

【請求項11】 フッ化ピッチを気相からの析出により、電極反応層、電極基材、またはガス流路の表面の少なくとも一部分、または電極反応層、電極基材、またはガス流路の表面を構成する原材料に固着する工程を含むことを特徴とする燃料電池の製造法。

【請求項12】 電極基材の電極反応層側の界面部分に、気相からの析出によりフッ化ピッチを形成する請求項11記載の燃料電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポータブル電源、分散型電源、コージェネシステム等に使用される燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、水素などの燃料と空気などの酸化剤ガスをガス拡散電極によって電気化学的に反応させ、電気と熱を同時に供給するものである。水素イオンを選択的に輸送する電解質には、リン酸型燃料電池においては、SiCマトリックスに含浸したリン酸が用いられる。電解質の両面には、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする電極反応層が密着して形成される。さらに、電極反応層の外面には、ガス通気性と導電性を兼ね備えた一対の電極基材が密着して形成され、電極反応層と合わせて電極とされる。電極の外側には、これらの電極および電解質の接合体を機械的に固定するとともに、隣接する接合体を互いに電気的に直列に接続するための導電性のセパレータ板が配置される。通常、電極基材にはカーボン繊維が用いられ、セパレータ板にはカーボン板が用いられる。セパレータ板の電極と接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路が形成される。

【0003】水素が供給される電極では、ガス流路から電極基材を経て電極反応層へ供給された水素は酸化され、水素イオンとなってリン酸水溶液中へ入る。空気が供給されるもう一方の電極では、電極反応層において酸素がリン酸水溶液中の水素イオンと反応して水が生成する。その結果、電子が外部回路を通過して水素側電極から空気側電極へ流れることによって発電する。それぞれの電極反応層へは水素や空気などの反応ガスを供給し、水蒸気などのドレインガスを効率よく除去するための気道の確保が必要である。このため、従来はポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEで表す）などのフッ素系ポリマーからなる撥水剤を電極反応層や電極基材、セパレータ板上のガス流路の表面に配するための撥水处理が施されていた。この撥水剤は、SiCマトリックスに含浸したリン酸水溶液の電池外への漏出を抑制する働きがあるとも考えられている。

【0004】フッ素系ポリマーの撥水剤は、従来次のようにして所定の部位に配置されていた。たとえばカーボン繊維紙やセパレータのガス流路に、フッ素系ポリマーのコロイド分散液を含浸・塗布し、溶媒を乾燥により除去した後、350℃～450℃で熱処理してカーボン繊維やセパレータのガス流路にフッ素系ポリマーを固着させていた。また、電極反応層には、白金を担持するカーボン粉末とは別のカーボン粉末に予めフッ素系ポリマーの撥水剤を固着させ、これを白金を担持したカーボン粉末と混合して用いていた。フッ素系ポリマーとしては、PTFEの他にもパーフルオロメチル基など種々の置換基を修飾して、ガラス転移点などの物性を変えたものも用いられる。また、リン酸型燃料電池の他に、水溶液系の燃料電池として固体高分子型燃料電池がある。この固体高分子型燃料電池の電極反応層や電極基材にも同様に撥水剤が用いられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】PTFEなどのフッ素系ポリマーは、水との接触角が ~ 110 度である。より高性能の電池を得ようとすれば、この水との接触角がより大きく、撥水性の高い撥水剤を用いることが望ましい。また、撥水剤を被処理面に固着するためには、撥水剤のコロイド分散液を塗布・乾燥後、 350°C 以上の高温で熱処理する必要がある。しかし、この方法によると、被処理剤が耐熱性材料に限定される。一方、耐熱性の低い材料の撥水处理には、撥水剤のコロイド分散液を塗布・乾燥した状態で用いなければならない。しかし、被処理面に撥水剤が固着されていないので、長期間電池を運転すると、撥水剤が脱落し撥水性が低下する可能性がある。さらに、このような方法では、撥水处理を施したい部分、例えば電極基材の片側の表面、に限定して撥水处理を施すことが困難である。

【0006】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するため本発明の燃料電池は、電極反応層と電極基材とからなる一対の電極、前記一対の電極で挟持された電解質層、および前記電極の一方に少なくとも水素を含む燃料を供給分配し、前記電極の他方に少なくとも酸素を含む酸化剤ガスを供給分配するガス流路を具備し、前記電極反応層、前記電極基材、または前記ガス流路の流路表面の少なくとも一部分に、非ポリマー性のフッ素とカーボンとの化合物を配したことを特徴とする。この非ポリマー性のフッ素とカーボンとの化合物は、フッ化ピッチであることが有用である。また、フッ化ピッチの平均分子量は、 500 以上かつ 10000 以下であることが有用である。フッ化ピッチに含まれるフッ素とカーボンの比 (F/C) は、 1.25 以上かつ 1.65 以下であることが有用である。フッ化ピッチに含まれるフッ素と水素の比 (F/H) は、 9 以上であることが有用である。フッ化ピッチの水に対する接触角は、 130 度以上であることが有用である。フッ化ピッチの炭素骨格が6員環を有し、積層した平面構造であることが望ましい。フッ化ピッチは、石炭系ピッチまたは石油系ピッチのフッ素化により合成したものが有用である。電解質は、固体高分子膜であることが有用である。

【0007】本発明の燃料電池の製造法は、溶媒に溶かしたフッ化ピッチの溶液を、電極反応層、電極基材、またはガス流路の流路表面の少なくとも一部分、または電極反応層、電極基材、またはガス流路の流路表面を構成する原料材料、に塗布し、溶媒を乾燥、除去することによりフッ化ピッチを固着する工程を有することを特徴とする。また、本発明は、フッ化ピッチを、電極反応層、電極基材、またはガス流路の流路表面の少なくとも一部分、または電極反応層、電極基材、またはガス流路の流路表面を構成する原料材料に、気相からの析出により固着する工程を含む燃料電池の製造法を提供する。また、電極基材の電極反応層側の界面部分に、気相からの析出

によりフッ化ピッチを形成することがゆうようである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、燃料電池の電極反応層、電極基材、ガス流路溝の表面などへの撥水处理剤として、従来のフッ素系ポリマーに代わり、より接触角の高いフッ化黒鉛やフッ化ピッチなどの非ポリマー材料を撥水剤として用いることによって性能を改善するものである。なかでもフッ化ピッチは、パーフルオロベンゼンなどのフッ素系溶媒に良く溶け、被処理材に塗布・乾燥するだけで被処理材の表面に良く固着し、ガスフローによって脱落しにくいという特徴がある。さらにフッ化ピッチは、分子量が数千とポリマーに比べて大幅に小さく、形状もポリマーのように糸状でなく塊になっているので、温度を上げるとガス化することができる。その結果、蒸着によって、撥水处理を施したい部分、たとえば電極基材の片側の表面のみに撥水处理を施すことができ、電池の性能を改善することができる。

【0009】このフッ化ピッチは、石炭系ピッチまたは石油系ピッチのフッ素化により得られたもので、平均分子量が $500 \sim 10000$ のフッ化ピッチでは溶媒への溶解性、蒸着性において秀でていた。材料組成としては、含まれるフッ素とカーボンの比 (F/C) が $1.25 \sim 1.65$ であるフッ化ピッチ、もしくは含まれるフッ素と水素の比 (F/H) が 9 以上であるフッ化ピッチが好ましい。フッ化ピッチの水に対する接触角は 130 度以上であることが望ましい。また、化学構造としては6員環の炭素骨格を主体とし、積層した平面構造を有している。本発明は、特にリン酸型燃料電池や固体高分子型燃料電池など電解質や反応生成物に水を含む燃料電池について有効である。

【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

《実施例1》粒径が数ミクロン以下のカーボン粉末を塩化白金酸水溶液に浸漬し、還元処理によりカーボン粉末表面に白金触媒を担持した。カーボンと担持した白金の重量比は、ほぼ $1:1$ とした。電極反応層1の撥水剤として、フッ化黒鉛を用いた。フッ化黒鉛は、フッ素と炭素がほぼ $1:1$ で化合しているもので、水との接触角は約 143 度であった。このフッ化黒鉛を白金担持カーボン粉末と5重量%の割合で混合し、エチルアルコールを主体とした溶媒を加えて混練しインクとした。一方、電極基材2となる厚さ 500 ミクロンのカーボンペーパーを、前記と同じフッ化黒鉛を超音波分散させた有機溶媒中に含浸し、乾燥して撥水性を付与した。前記の白金担持カーボンおよびフッ化黒鉛を含むインクを、撥水处理した電極基材の片面に金属マスクを用いて、均一に塗布し乾燥させて電極反応層を形成した。多孔質SiC板でできたマトリックス材3に 105% のポリリン酸を含浸し、これに、前記電極反応層を形成した一対の電極基材を、両面から接合した。さらに、これらの電極反応層に

反応ガスを供給したり、生成ガスを排出するためのガス流路溝を設けたリブ付きカーボン板からなる一対のセパレータ板4によって、前記電極基材を挟持して単電池を構成した。この単電池の概略構成を図1に示す。

【0011】つぎに、電池温度を200℃程度にコントロールするためのヒータや断熱材、反応ガスの供給装置などを接続した。供給するガス圧を大気圧にして測定を行い、撥水剤としてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いた従来の電池の性能と比較した。図3に示したように初期性能としては、従来電池が600mV-200mA/cm²に対して、本発明の電池では650mV-200mA/cm²と性能が大幅に向上した。これはPTFEの水との接触角が約110度であるのに対して、本発明で用いたフッ化黒鉛のそれが143度と大きく、電極反応部位である三相帯がリン酸電解液や生成水で濡れすぎることなく、良好に保たれたためと考えられる。

【0012】《実施例2》フッ化黒鉛に代わって、水との接触角が大きく、被処理面への固着が容易な撥水剤を検討した。溶剤に可溶なフッ素系有機物としてポリフッ化ビニリデンなどと並んでフッ化ピッチを選定した。実験結果ではポリフッ化ビニリデンの接触角が100度程度なのに対して、フッ化ピッチは最大で145度であった。また、その溶液もポリフッ化ビニリデンでは粘度が高く、扱いが難しいのに対して、フッ化ピッチでは溶媒として例えばパーフルオロベンゼンなどを選ぶと比較的粘度が低く、取り扱いも容易であった。これは分子がポリマーではなくその形も塊状であるためと考えられる。また、撥水性が高いのはフッ化ピッチの端部に-CF₃基が多く存在するためと考えられる。

【0013】本実施例に用いた代表的なフッ化ピッチは白色の粉末で、石炭系ピッチの直接フッ素化によって得た。反応温度を60~120℃前後とし、反応時間は4~12時間であった。前記のフッ化ピッチを溶媒パーフルオロベンゼンに溶解し、白金触媒を担持したカーボン粉末に加えて混合後、乾燥することにより、白金触媒を担持したカーボン粉末に撥水性を付与した。同様にフッ化ピッチのパーフルオロベンゼン溶液を電極基材に含浸し、乾燥することによって電極基材にも撥水性を付与した。フッ化ピッチの固着した状態を顕微鏡で観察すると、被処理面にしっかりと融着していることが確認された。

【0014】異なる条件下で合成したフッ化ピッチを用いて、電極反応層には5重量%、電極基材には10重量%となるようにそれぞれ撥水处理を施したリン酸型燃料電池を構成した。図4に、その中の代表的なフッ化ピッチとして、石炭系ピッチを原料とし、平均分子量が約2000で、フッ素とカーボンの比(F/C)が約1.4、フッ素と水素の比(F/H)が約1.2のものを用いた電池性能を、従来のPTFEを用いたものと比較して

表した。初期性能として従来電池が600mV-200mA/cm²に対して、本発明の電池では670mV-200mA/cm²と性能が大幅に向上した。また、100時間連続運転後も性能の低下は認められなかった。

【0015】つぎに、フッ化ピッチの最適化を図るために、原料や分子量、構成元素比の異なるフッ化ピッチを用いて実験を行い、次の結果を得た。すなわち、原料としては石炭系ピッチの他には石油系ピッチも良好で、平均分子量としては500~10000が従来のPTFEを用いた電池より性能が高かった。F/C比としては1.25~1.65、F/H比としては9以上がそれぞれ好ましかった。また、接触角としては130度以上であれば性能改善が著しいことが分かった。さらに、X線回折やNMR法などの公知の解析手法により分子構造を調べると、撥水剤として用いて性能の改善が大きいものは、炭素骨格が6員環を主体とし、積層した平面構造を有しているものであることがわかった。

【0016】《実施例3》電極における撥水性制御が重要である電池として、これまでの実施例で説明したリン酸型燃料電池の他に、固体高分子型燃料電池についても評価を行った。固体高分子型は、フッ素系の電解質膜に水分を含み、その水分量によって性能が大きく左右されるので、撥水性制御がより重要であると考えられる。

【0017】電極反応層の撥水剤として、新たにフッ化ピッチを表面に塗着した白金担持カーボン粉末を、電解質膜のアルコール溶液中に混練し、スラリーとした。また、同じフッ化ピッチによって電極基材となるカーボンペーパーに撥水处理を施した。このカーボンペーパーの片面に、前記のカーボン粉末を含むスラリーを均一に塗布して電極反応層を形成した。こうして電極基材を形成した2枚のカーボンペーパーを、電極反応層を内側に向け、固体高分子電解質膜を挟んで重ね合わせた後、乾燥して電極電解質接合体(以下MEAで表す)とした。2枚のカーボンペーパーからなる電極基材は、長さおよび幅とともに10cmとし、一回り大きい長さおよび幅ともに12cmの高分子電解質膜の中央に配置した。このMEAを、その両面から気密性を有するカーボン製のセパレータ板で挟み込んで単電池を構成とした。電池試験の結果は、図5に示すように、従来のPTFEを用いた電池が600mV-700mA/cm²に対して、本発明の電池では650mV-700mA/cm²と性能を飛躍的に改善することができた。

【0018】これまで実施例として用いたリン酸型燃料電池、固体高分子型燃料電池とも新しい撥水剤を用いた撥水处理は、電極反応層と電極基材の両方に施したが、どちらか一方でもある程度の効果を有することは言うまでもない。また、ガス流路となるセパレータの溝やマニホールド孔に同様に撥水处理を施すことも有効であると考えられる。

【0019】《実施例4》実施例1、2および3では、

アルコールに分散させたり、パーフルオロベンゼンに溶解させた撥水剤を含む液を被撥水处理材に含浸し、乾燥するという手法を取った。一方、電極反応部における三相帯の働きを考慮すると、より局所的な撥水处理が望ましいと考えられる。また、フッ化ピッチは、有機物ではあるがポリマーではないので昇華する。そこで、固体高分子型燃料電池の種々の構成面に熱蒸着によってフッ化ピッチを蒸着した電池を試作した。フッ化ピッチの蒸着によって撥水处理した部分は、電極基材のガス流路側の面、電極基材の電極反応層側の面、電極反応層を塗布・乾燥後の高分子電解質膜と接合する面である。電池試験の結果は、電極基材の電極反応層側の面に撥水处理を施したものが最も効果的であった。

【0020】

【発明の効果】以上のように本発明で用いる撥水剤は、水との接触角が従来のポリテトラフルオロエチレンより大きく、三相帯が良好に保たれるので、電池性能を改善することができる。また、フッ化ピッチは、溶媒に溶解、昇華性を有するので、撥水处理が容易にでき、限られた部分への撥水处理も可能となる。

* 20

* 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例におけるリン酸型燃料電池の要部の構成を示す縦断面略図である。

【図2】同電池の電極反応層の構成を示す模式図である。

【図3】同電池の初期性能を従来例と比較した図である。

【図4】本発明の他の実施例における固体高分子型燃料電池の性能を従来例と比較した図である。

【図5】本発明のさらに他の実施例における固体高分子型燃料電池の性能を従来例と比較した図である。

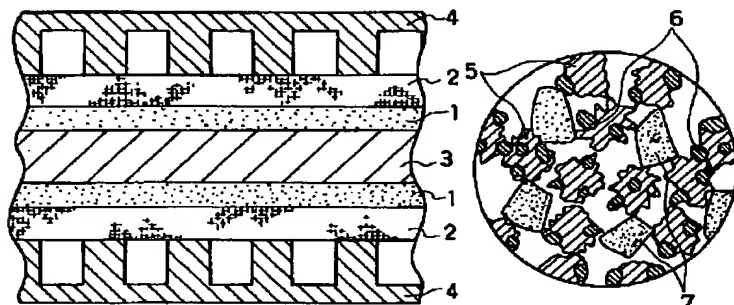
【符号の説明】

- 1 電極反応層
- 2 電極基材
- 3 マトリックス材
- 4 セパレータ
- 5 カーボン粉末
- 6 白金触媒
- 7 フッ化黒鉛

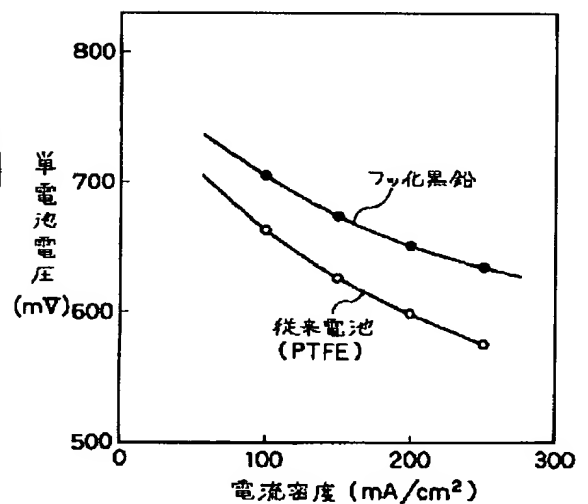
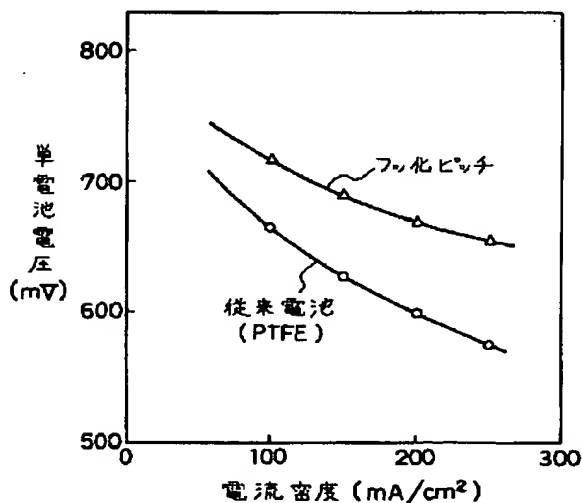
【図1】

【図2】

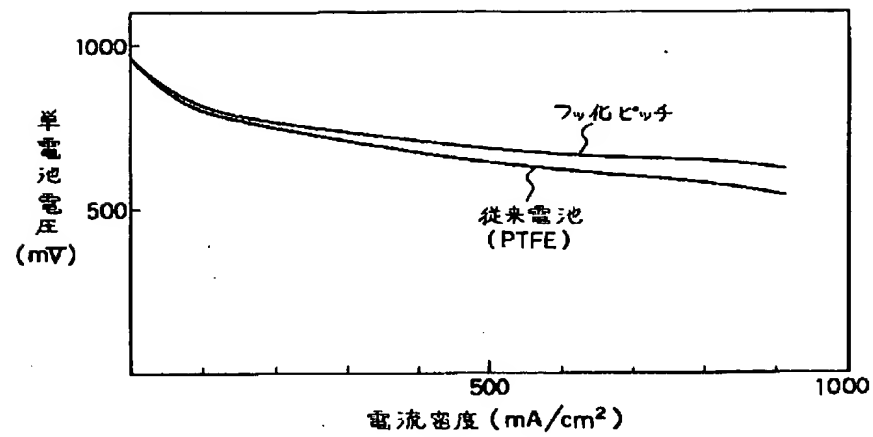
【図3】



【図4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 内田 誠
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

(72)発明者 菅原 靖
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA04 AA06 AS01 BB05 BB06
 BB07 BB08 BB12 EE00 EE11
 EE16 EE18 HH00 HH03 HH05

5H026 AA04 AA06 BB03 BB04 BB08
 CC03 EE00 EE11 EE17 EE19
 HH00 HH03 HH05